

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

acrylsäurespezifischem Katalysator in der ganzen restlichen Länge der Kühlzone II gefüllt. Die Kühlkreisläufe I und II sind in der Abbildung mit Wärmeaustauschern (16) mit Zwangsumlauf ausgestattet. In der Praxis können die Rohre eines derartigen Reaktors leicht zunächst mit acrylsäurespezifischem Katalysator, z. B. etwa bis zur Höhe des Drosselbodens (13) und daran anschließend in ihrer restlichen Länge mit acroleinspezifischem Katalysator gefüllt werden.

$$\text{Verweilzeit} = \frac{\text{Schüttvol. d. Kat. im Reaktor}}{\text{Gasdurchsatz pro Zeiteinheit bei } 0^\circ\text{C; 1011 bar}}$$

im üblichen Bereich von 0,2 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3,5 Sekunden liegt. Als indifferente Gase kommen außer Wasserdampf vor allem Stickstoff sowie ferner z. B. aus rückgeführten Reaktionsabgasen (nach der üblichen Abtrennung der Acrylsäure stammend) Kohlenoxide, Propan, Argon, Acetaldehyd, Aceton und Essigsäure in Frage. Bei dem neuen Verfahren liegt die Temperatur des Kühlmediums der 1. Kühlzone vorzugsweise im Bereich von 200 bis 450, insbesondere von 280 bis 380°C, die Temperatur der 2. Kühlzone vorzugsweise im Bereich von 180 bis 330, insbesondere von 200 bis 300°C.

Bei der Reaktion soll die Temperatur der beiden Kühlmedien innerhalb der beiden Kühlzonen jeweils nur um bis zu 5, vorzugsweise um nur 1 bis 4°C ansteigen. Dies wird im allgemeinen durch ausreichende Dimension der beiden Pumpen zum Umwälzen der Kühlmedien sowie der beiden Wärmeaustauscher 16 erreicht.

Als Kühlmedium wird in beiden Kühlzonen meist eine Schmelze von Kaliumnitrat, Natriumnitrit oder Natriumnitrat verwendet; in Frage kommen außerdem niedrig schmelzende Metalle, wie Natrium oder Quecksilber oder niedrig schmelzende Legierungen.

Nach dem Verlassen des Reaktors werden die Reaktionsgase, die neben Acrylsäure noch Stickstoff, nicht umgesetztes Propylen, Acrolein und restlichen Sauerstoff sowie Wasserdampf und geringe Mengen Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Aceton, Essigsäure, Propan und gegebenenfalls weitere Nebenprodukte enthalten, in üblicher Weise aufgearbeitet. Sie können dabei beispielsweise mit Wasser oder vorzugsweise hydrophoben organischen Lösungsmitteln, wie Dibutylphthalat, Diphenyl, Diphenyloxid oder auch Gemische von organischen Lösungsmitteln wie in DE-AS 21 36 396 beschrieben abgeschreckt und dabei die Acrylsäure in Lösung gebracht werden. Derartige Aufarbeitungsverfahren, bei denen Acrylsäure von den anderen Bestandteilen der Reaktionsgase abgetrennt wird, sind bekannt und brauchen daher hier nicht näher beschrieben zu werden. Auch bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung ist es möglich, das dem Reaktor zugeführte Gasgemisch vor seinem Kontakt mit den Katalysatoren mit indifferenten gasförmigen Bestandteilen der aufgearbeiteten Reaktionsgase zu verdünnen.

Tabelle

Badtemperatur, °C		Umsatz, Mol-%	Ausbeuten, Mol-%					
Stufe 1	Stufe 2		AS	ES	MSA	FA	CO _x	Acr
330	290	90,8	67	1,7	1,1	0,9	17,7	2,4
330	330	93,9	52	7,2	0,7	0,8	32,8	0,4

AS = Acrylsäure
CO_x = CO + CO₂

ES = Essigsäure

MSA = Maleinsäureanhydrid

FA = Formaldehyd

Acr = Acrolein

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Bei dem neuen Verfahren kann die Zusammensetzung der dem Reaktor zugeführten Gase in den üblichen Bereichen liegen. Das Verhältnis von Propylen : Sauerstoff : indifferenten Gasen (einschließlich Wasser) beträgt meist 1 : 1,8 bis 2,6 : 13 bis 25, vorzugsweise 1 : 2,0 bis 2,3 : 16 bis 22. Man arbeitet im allgemeinen unter den für die jeweils eingesetzten Katalysatoren üblichen Temperatur- und Druckbedingungen, wobei die

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren tritt keine Nachverbrennung der Reaktionsgase der 1. Katalysatorstufe ein. Das Verfahren zeichnet sich durch besonders geringen Apparatenaufwand und gute Kontrollierbarkeit bei optimaler Acrylsäureausbeute aus.

Es war überraschend, daß der Raum zwischen beiden Katalysatorstufen, der nach dem bisherigen Stand der Technik entweder leer gelassen oder mit Inertmaterial ausgefüllt war, mit dem acroleinselektiven Katalysator gefüllt werden kann, ohne daß schädliche Weiterreaktionen im Reaktionsabgas eintreten.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel

Ein Röhrenreaktor gemäß der Abbildung mit Rohren von 15 mm Durchmesser enthält in seinem oberen Teil (von Niveau 11 bis 13) 30 ml eines an sich bekannten, acroleinselektiven Katalysators auf Basis der Oxide des Molybdäns, Nickels, Eisens, Wismuts, Zinks, Phosphors, Thalliums und Siliciums. Unmittelbar darunter, von Niveau 13 bis 14 sind 30 ml eines ebenfalls bekannten, acrylsäureselektiven Katalysators auf Basis der Oxide des Molybdäns, Wolframs, Vanadins und Kupfers eingefüllt. Die Temperatur des Kühlmediums der Stufe I beträgt 330 ± 2, die der Stufe II 290 ± 2°. Dem Reaktor werden stündlich 3,3 NI Propylen, 36,3 NI Luft und 29,7 NI Inertgas, die vorgemischt und auf 330°C vorgeheizt sind, zugeführt.

In der Tabelle, Zeile 1, sind die Ergebnisse aufgeführt.

Vergleichsversuch

Der Versuch wird wie im Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, nur daß gemäß den Angaben in der GB-PS 12 56 595 beide Reaktionsstufen bei derselben Temperatur des Kühlmediums betrieben werden. Bei 330°C steigt der Gesamtumsatz des Propylens noch etwas an, während die Ausbeute an Acrylsäure stark zurückgeht und unerwünschte Neben- und Verbrennungsprodukte ebenfalls ansteigen (Zeile 2).

Führt man die Reaktion statt bei 330 bei 290°C durch, so geht die Acrylsäureausbeute wegen des ungenügenden Propylenumsatzes in der 1. Stufe ebenfalls stark zurück.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(51)

Int. Cl. 2:

C 07 C 57/04

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 25 13 405 A 1

(11)

Offenlegungsschrift 25 13 405

(21)

Aktenzeichen: P 25 13 405.8

(22)

Anmeldetag: 26. 3. 75

(43)

Offenlegungstag: 14. 10. 76

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31) —

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch Oxidation von Propylen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen in zwei getrennten Katalysatorstufen, die in einem Röhrenreaktor hintereinander angeordnet sind

(71)

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

(72)

Erfinder: Engelbach, Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 6703 Limburgerhof;
 Krabetz, Richard, Dipl.-Chem. Dr., 6719 Kirchheim;
 Duembgen, Gerd, Dipl.-Chem. Dr., 6701 Dannstadt;
 Lebert, Ulrich, Dipl.-Chem. Dr.; Thiessen, Fritz, Dipl.-Chem. Dr.;
 6700 Ludwigshafen; Schauer, Horst, Dipl.-Ing., 6800 Mannheim;
 Engert, Gerd-Juergen, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal

(56)

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DT-AS 12 62 276

DT-OS 24 20 281

DT-OS 17 93 302

DL 1 03 391

DT-OS 20 30 636

GB 9 39 713

DT-OS 20 56 614

US 37 53 662

DT-OS 21 26 534

US 37 92 981

DT-OS 22 22 958

US 37 96 547

DT-OS 22 38 851

DT 25 13 405 A 1

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch Oxidation von Propylen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen in zwei getrennten Katalysatorstufen, die in einem Röhrenreaktor hintereinander angeordnet sind

Die bekannten Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch Oxidation von Propylen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen werden technisch im allgemeinen in zwei räumlich getrennten Katalysatorstufen in zwei Röhrenreaktoren durchgeführt. Dabei kann es abhängig von den Betriebsbedingungen der ersten Katalysatorstufe aber auch der zweiten Katalysatorstufe im Reaktorausfluß der ersten Stufe zu einer unkontrollierbaren "Nachverbrennung" des Acroleins in der Gasphase kommen. Die Nachverbrennung ist z. B. umso ausgeprägter

- a) je höher der Partialdruck von Sauerstoff und Acrolein im Reaktorausfluß der 1. Stufe,
- b) je höher die Temperatur dieses Reaktorausflusses, die von der Badtemperatur und dem Umsatz in dieser Synthesestufe abhängt,
- c) je niedriger gegebenenfalls der Propylenumsatz
und
- d) je größer die Verweilzeit des Reaktorausflusses in den Räumen zwischen den Katalysatorschichten ist.

Beispielsweise wird bei dem Verfahren der britischen Patentschrift 939 713, wie bei den meisten bekannten Verfahren, Wasserdampf in Mengen von 1 bis 10 Mol je Mol Propylen dem Propylen-Luft-Gemisch vor der ersten Stufe und gegebenenfalls neben Zusatzluft dem Reaktionsgas der ersten Stufe vor Eintritt in den zweiten Reaktor (zweite Stufe) als Verdünnungsmittel zugemischt. Durch die Wasserdampfzugabe wird zwar die Explosionsgrenze günstig verschoben und die Verbrennung des Propylens bzw. Acroleins am Katalysator zu Kohlenoxiden gehemmt, jedoch nicht die Nachverbrennung des Acroleins in dem Raum zwischen beiden Reaktoren. Die Bedingungen des Verfahrens, wie sie in den Beispielen 1, 2

2513405

und 3 offenbart sind, nämlich die hohen Badtemperaturen der ersten Stufe (490 bzw. mindestens 350°C im Falle des bevorzugten wismuthaltigen Katalysators, vgl. Seite 2, Zeile 77) und der zweiten Stufe (467°C bzw. über 350°C vgl. Patentanspruch), der geringe Propylenumsatz und der Sauerstoffgehalt des acroleinhaltigen Reaktionsgases insbesondere nach Zumischung der Zusatzluft vor dem zweiten Reaktor, sind so, daß in einem technischen System eine Verbrennung des Acroleins in dem Raum zwischen beiden Reaktoren kaum vermieden werden kann, insbesondere bei Rückführung des Acroleins vor die zweite Stufe. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens ist, daß durch den Einsatz von Wasserdampf als unter den in den Beispielen angegebenen Bedingungen notwendiges Verdünnungsmittel und wegen der niedrigen Umsätze des Propylens und Acroleins das molare Verhältnis von Wasserdampf zu Acrylsäure im Abgas des zweiten Reaktors relativ hoch ist und damit auch der Aufwand für die Isolierung der Acrylsäure in reiner Form.

In der DT-OS 2 238 851 wird die Nachverbrennung und Polymerisation zu verhindern versucht, indem das heiße Reaktionsgas der ersten Stufe am Ausgang direkt in eine unmittelbar anschließende Wärmetauschzone geführt und dort indirekt mit Wasser, dessen Taupunkt mindestens 25° oberhalb des Taupunktes des Reaktionsgemisches liegt, auf Temperaturen von 200 bis 300°C abgekühlt wird. Durch diese Maßnahme wird zwar eine Polymerisation verhindert, nicht im vollen Umfang aber eine Nachverbrennung, da selbst bei einem im Gleichstrom betriebenen Wärmeaustauscher die Reaktionsgase hinreichend lang Temperaturen im kritischen Bereich oberhalb von etwa 200 bis 300°C ausgesetzt sind. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Badtemperatur der ersten Stufe, wie in Beispiel 1 der DT-OS 2 238 851, hoch (365°) und der Propylenumsatz schlecht (unter 50 %) ist, so daß die Reaktionsgase die Katalysatorschicht mit einer über der Badtemperatur liegenden Temperatur verlassen. Auch wenn die Verfahrensbedingungen oder Katalysatoreigenschaften der zweiten Stufe, wie im Beispiel 2, eine hohe Badtemperatur (385°) bedingen, kann am oberen Rohrboden und am Eingang in die Rohre eine Nachverbrennung stattfinden. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist auch in dem Aufwand für

609842/0974

2513405

den Einbau eines Wärmetauschers zwischen beide Stufen zu sehen (zwar kann der Wärmetauscher zur Dampferzeugung benutzt werden, jedoch nur auf Kosten der -allgemein üblichen - Dampferzeugung im zweiten Reaktor, da das im Zwischenwärmetauscher abgekühlte Gasgemisch in den Reaktionsrohren der zweiten Stufe wieder auf eine Reaktionstemperatur von über 200 bis 300°C aufgeheizt werden muß).

Ähnlich unbefriedigend ist auch die in der DT-PS 1 242 205 beschriebene Maßnahme des Durchleitens der Reaktionsgase der 1. Stufe nach Austritt aus dem ersten Reaktor durch eine Schicht aus einem festen inerten Material mit einer Oberfläche von mehr als $31,5 \text{ m}^2/\text{m}^3$, wobei zwischen die Schichten aus inertem Material ein mit kaltem Wasser gekühlter Wärmetauscher eingeschoben werden kann, um das Reaktionsgas bis 24°C oberhalb seines Taupunktes abzukühlen. Hierdurch kann jedoch, wie schon aus den DT-OS 1 910 795 (Seite 1) und 2 238 851 (Seite 2, 2. Absatz und Seite 6, 1. Absatz) hervorgeht, die Nachverbrennung nicht wirksam vermieden werden und es kann eine Polymerisation des Acroleins und der Acrylsäure stattfinden.

Die aus der GB-PS 1 256 595 bekannte Maßnahme, die beiden Katalysatorschichten unmittelbar hintereinander in einer einzigen Reaktorhülle zu vereinigen, verhindert zwar eine Nachverbrennung des Acroleins in einem kritischen Raum zwischen den Katalysatorschichten (da ein solcher Raum fehlt), sie hat jedoch den schwerwiegenden Nachteil, daß die beiden Katalysatoren nicht jeweils unter den für sie optimalen Bedingungen betrieben werden. Man erhält dabei somit keine maximale Acrylsäure-Ausbeute.

Es wurde nun gefunden, daß man Acrylsäure durch Oxidation von Propylen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen an zwei voneinander verschiedenen Katalysatoren, die in einem Röhrenreaktor hintereinander angeordnet sind, bei Temperaturen zwischen 200 und 400°C mit Vorteil herstellen kann, wenn man in dem Röhrenreaktor in zwei getrennten Zonen kühlt, wobei

- a) die Temperatur des Kühlmediums der in Strömungsrichtung des Reaktionsgases ersten Zone, in der die Oxidation des Propylens zu Acrolein statt-

609842/0974

- 4 -

2513405

findet, um 20 bis 150°C höher liegt, als die Temperatur des Kühlmediums der zweiten Zone, in der das an dem ersten Katalysator gebildete Acrolein an dem anderen Katalysator zu Acrylsäure oxidiert wird,

- b) die Temperatur der Kühlmedien innerhalb der beiden Kühlzonen jeweils nur um bis zu 5°C ansteigt
und
- c) das Reaktionsgas vor Erreichen des zweiten Katalysators in einem mit dem ersten Katalysator gefüllten Zwischenraum etwa auf die Temperatur des zweiten Kühlmediums gekühlt wird.

Bei dem neuen Verfahren können für die erste und zweite Oxidationsstufe die hierfür üblichen Katalysatoren verwendet werden. Geeignete Katalysatoren sind in einer Vielzahl von Schutzrechtschriften eingehend beschrieben. Es handelt sich dabei im allgemeinen jeweils um Molybdänoxide enthaltende Katalysatoren, die zusätzlich meist noch mehrere andere Metalle, wie Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Chrom, Wolfram, Vanadin, Kupfer, Zinn, Antimon, Wismut und Alkali- und/oder Erdalkalimetalle enthalten. Geeignete Katalysatoren für die erste Stufe sind z. B. aus der DT-PS 1 268 609, DT-AS 2 038 749 oder den DT-OS 2 203 710, 2 133 110, 2 125 032, 1 792 424 und 2 000 425 bekannte acroleinselektive Katalysatoren, die bei einer Badtemperatur (d. h. eine Temperatur des die Reaktionsrohre umgebenden Kühlmediums, das meist aus geschmolzenen Salzen besteht) unter 400°C, insbesondere bei 280 bis 380°C, vorzugsweise bei 250 bis 350°C und einer Verweilzeit (in dem mit Katalysatorteilchen üblicher Beschaffenheit gefüllten Rohr eines freien Durchmessers von 1,8 bis 2,5 cm) von bis zu 5 Sekunden, vorzugsweise von 0,5 bis 3,5 Sekunden, insbesondere von 1 bis 3 Sekunden einen Umsatz von über 80, vorzugsweise mindestens 85, insbesondere mindestens 90 Molprozent des eingesetzten Propylens in einfachem Durchgang ergeben. Derartige Katalysatoren enthalten häufig als Hauptkomponenten in oxidischer Form Molybdän, Wismut und Eisen, vorzugsweise Molybdän, Wismut, Eisen, Nickel und/oder Kobalt sowie gegebenenfalls Be, Mg, Zn, Ba, Ca, Sr, Na, K, Rb, Cs, Sn, Cr, Ge, Al, Ga, In, seltene Erdenmetalle, Nb, Ta, Mn, Re, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Tl, Ag, U, P, Ti,

2513405

Sb und/oder AS und sind meist auf inerte Trägermaterialien, wie Kieselsäure, Silikate, Aluminiumoxide oder -oxidhydrate, Titan-dioxid oder Zirkonoxide aufgebracht oder mit diesen vermischt. Besonders bevorzugt als acroleinselektive Katalysatoren sind solche der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Mo}_{12}(\text{Ni} + \text{Co})_{2-14}\text{Bi}_{0,5-6}\text{Fe}_{0,5-6}\text{X}_{0-6}\text{Y}_{0-1}\text{Z}_{0-2}\text{O}_x$ wobei $\text{X} = \text{Zn, Mg, Sn, W, Ca, Ba}$ und Ti , $\text{Y} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Al, In, Nb, Ta, Ga, La}$ und $\text{Z} = \text{Ge, P, As, V, Cr}$ bedeuten, die auf Träger aufgebracht sind. Geeignet sind auch acroleinselektive Katalysatoren, die als Hauptkomponenten neben Sauerstoff, Vanadin und Antimon enthalten. Derartige Katalysatoren sind acroleinselektiv, d. h. sie katalysieren die Oxidation von Propylen weit überwiegend zu Acrolein; Acrylsäure und Kohlenoxide sowie Maleinsäure, Essigsäure, Formaldehyd, Aceton entstehen daneben nur in sehr untergeordneten Mengen und gegebenenfalls nur in Spuren.

In der zweiten Stufe werden für das neue Verfahren acrylsäureselektive Katalysatoren eingesetzt, wie sie z. B. in der DT-PS 1 908 965, den DT-OS 1 618 744, 2 164 905, 2 152 037 und 1 924 496 und den offengelegten Unterlagen der niederländischen Patentanmeldung 72 05 595 beschrieben sind und die bei einer Badtemperatur unter 350°C , insbesondere bei 180 bis 349°C , vorzugsweise 180 bis 330°C und einer Verweilzeit von bis zu 4 Sekunden, vorzugsweise von 0,5 bis 3,5 Sekunden, insbesondere von 1 bis 3 Sekunden, einen Umsatz von über 80, vorzugsweise mindestens 85, insbesondere mindestens 90 Molprozent des zugeführten Acroleins in einfachem Durchgang ergeben. Derartige Katalysatoren enthalten im allgemeinen in oxidischer Form als Hauptkomponenten Molybdän und Vanadin, vorzugsweise Molybdän, Vanadin und ein oder mehrere Elemente aus der Reihe Wolfram, Kupfer, Eisen, Zinn, Antimon, Chrom und gegebenenfalls als Zusatzkomponenten in untergeordneten Mengen Erdalkali- und/oder Alkalimetalle und/oder In und/oder Tl. Bevorzugt werden für die zweite Stufe Katalysatoren der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Mo}_{12}\text{V}_{0,5-16}\text{W}_{0-8}\text{X}_{0-12}\text{Y}_{0-2}\text{O}_x$ verwendet, wobei $\text{X} = \text{Cu, Fe, Mn, Sn, Sb, Co}$ und $\text{Y} = \text{Alkali- und Erdalkalimetalle}$ sowie Zn und/oder Cr bedeuten und die Katalysatoren auf Träger aufgebracht sind.

2513405

Für die Durchführung des neuen Verfahrens sind z. B. Röhrenreaktoren geeignet, bei denen wie in der Abbildung in einer Walzenförmigen Reaktorhülle (1) mit Zuleitungen (2) und Ableitungen (3) für die Reaktionsgase sowie Zu- und Ableitungen (4), (5), (6) und (7) für die Kühlmedien zweier voneinander getrennter Kühlmittelkreisläufe (I) und (II) in Richtung der Reaktorachse eine Vielzahl im allgemeinen gerader Rohre (8) parallel zueinander angeordnet sind. Die Zahl der Rohre (8) kann z. B. 10 000 bis 30 000, vorzugsweise 15 000 bis 25 000, betragen. Die Reaktoren weisen meist Vorkammern (9) und Sammelkammern (10) auf, über die die Reaktionsgase den Rohren (8) zugeführt und aus ihnen wieder abgezogen werden. Außerdem weisen die Reaktoren im allgemeinen Drosselorgane (11), (12), (13) und (14) auf, die der Gleichverteilung der zirkulierenden Kühlmedien (Salzbäder) und der weitgehenden Konstanthaltung der Kühlmedien-Temperaturen dienen. Die geeigneten Reaktoren sind durch quer zur Längsachse der Reaktoren angeordnete Trennböden (15) derart in zwei Kühlzonen geteilt, daß sich die Kühlmedien der Kühlkreisläufe I und II nicht miteinander vermischen und daß die Rohre (8) durch sie hindurchführen und jeweils die Vorkammer (9) mit der Sammelkammer (10) verbinden. In den Rohren (8) sind die beiden Katalysatoren jeweils derart angeordnet, daß deren Bereich der Kühlzone I mit acroleinspezifischem Katalysator gefüllt ist, wobei der acroleinspezifische Katalysator noch aus dem Bereich der Kühlzone I in den Bereich der Kühlzone II hineinreicht. Dieser "Zwischenraum", der in der Abbildung den Rohrvolumina zwischen den Ebenen der Drosselorgane 12 und 14 entspricht, in dem somit der in den Rohren (8) befindliche acroleinspezifische Katalysator von dem Kühlmedium der Kühlzone II, deren Temperatur 20 bis 150°C, niedriger liegt als die Temperatur des Kühlmediums der Kühlzone I, ist so bemessen, daß darin die Reaktionsgase von der Temperatur der Kühlzone I etwa auf die Temperatur der Kühlzone II gekühlt werden. Daran anschließend sind die Rohre (8) mit acrylsäurespezifischem Katalysator in der ganzen restlichen Länge der Kühlzone II gefüllt. Die Kühlkreisläufe I und II sind in der Abbildung mit Wärmeaustauschern (16) mit Zwangsumlauf ausgestattet. In der Praxis können die Rohre eines derartigen Reaktors leicht zunächst mit acrylsäurespezifischem Katalysator,

2513405

z. B. etwa bis zur Höhe des Drosselbodens (13) und daran anschließend in ihrer restlichen Länge mit acroleinspezifischem Katalysator gefüllt werden.

Bei dem neuen Verfahren kann die Zusammensetzung der dem Reaktor zugeführten Gase in den üblichen Bereichen liegen. Das Verhältnis von Propylen : Sauerstoff : indifferenten Gasen (einschließlich Wasser) beträgt meist 1 : 1,8 bis 2,6 : 13 bis 25, vorzugsweise 1 : 2,0 bis 2,3 : 16 bis 22. Man arbeitet im allgemeinen unter den für die jeweils eingesetzten Katalysatoren üblichen Temperatur- und Druckbedingungen, wobei die

$$\text{Verweilzeit} = \frac{\text{Schüttvol. d. Kat. im Reaktor}}{\text{Gasdurchsatz pro Zeiteinheit bei } 0^{\circ}\text{C; 760 Torr}}$$

im üblichen Bereich von 0,2 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3,5 Sekunden liegt. Als indifferente Gase kommen außer Wasserdampf vor allem Stickstoff sowie ferner z. B. aus rückgeführten Reaktionsabgasen (nach der üblichen Abtrennung der Acrylsäure stammend) Kohlenoxide, Propan, Argon, Acetaldehyd, Aceton und Essigsäure in Frage. Bei dem neuen Verfahren liegt die Temperatur des Kühlmediums der 1. Kühlzone vorzugsweise im Bereich von 200 bis 450, insbesondere von 280 bis 380°C, die Temperatur der 2. Kühlzone vorzugsweise im Bereich von 180 bis 330, insbesondere von 200 bis 300°C.

Bei der Reaktion soll die Temperatur der beiden Kühlmedien innerhalb der beiden Kühlzonen jeweils nur um bis zu 5, vorzugsweise um nur 1 bis 4°C ansteigen. Dies wird im allgemeinen durch ausreichende Dimension der beiden Pumpen zum Umwälzen der Kühlmedien sowie der beiden Wärmeaustauscher 16 erreicht.

Als Kühlmedium wird in beiden Kühlzonen meist eine Schmelze von Kaliumnitrat, Natriumnitrit und Natriumnitrat verwendet; in Frage kommen außerdem niedrig schmelzende Metalle, wie Natrium oder Quecksilber oder niedrig schmelzende Legierungen.

Nach dem Verlassen des Reaktors werden die Reaktionsgase, die neben Acrylsäure noch Stickstoff, nicht umgesetztes Propylen,

609842/0974

2513405

Acrolein und restlichen Sauerstoff sowie Wasserdampf und geringe Mengen Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Aceton, Essigsäure, Propan und gegebenenfalls weitere Nebenprodukte enthalten, in üblicher Weise aufgearbeitet. Sie können dabei beispielsweise mit Wasser oder vorzugsweise hydrophoben organischen Lösungsmitteln, wie Dibutylphthalat, Diphenyl, Diphenyloxid oder auch Gemische von organischen Lösungsmitteln wie in DT-AS 2 136 396 beschrieben abgeschreckt und dabei die Acrylsäure in Lösung gebracht werden. Derartige Aufarbeitungsverfahren, bei denen Acrylsäure von den anderen Bestandteilen der Reaktionsgase abgetrennt wird, sind bekannt und brauchen daher hier nicht näher beschrieben zu werden. Auch bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung ist es möglich, das dem Reaktor zugeführte Gasgemisch vor seinem Kontakt mit den Katalysatoren mit indifferenten gasförmigen Bestandteilen der aufgearbeiteten Reaktionsgase zu verdünnen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren tritt keine Nachverbrennung der Reaktionsgase der 1. Katalysatorstufe ein. Das Verfahren zeichnet sich durch besonders geringen Apparatenaufwand und gute Kontrollierbarkeit bei optimaler Acrylsäureausbeute aus.

Es war überraschend, daß der Raum zwischen beiden Katalysatorstufen, der nach dem bisherigen Stand der Technik entweder leer gelassen oder mit Inertmaterial ausgefüllt war, mit dem acroleinselektiven Katalysator gefüllt werden kann, ohne daß schädliche Weiterreaktionen im Reaktionsabgas eintreten.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel

Ein Röhrenreaktor gemäß der Abbildung mit Rohren von 15 mm Durchmesser enthält in seinem oberen Teil (von Niveau a bis c) 30 ml eines an sich bekannten, acroleinselektiven Katalysators auf Basis der Oxide des Molybdäns, Nickels, Eisens, Wismuts, Zinks, Phosphors, Thalliums und Siliciums. Unmittelbar darunter, von Niveau c bis d, sind 30 ml eines ebenfalls bekannten, acryl-

609842/0974

2513405

säureselektiven Katalysators auf Basis der Oxide des Molybdäns, Wolframs, Vanadins und Kupfers eingefüllt. Die Temperatur des Kühlmediums der Stufe I beträgt 330 ± 2 , die der Stufe II $290 \pm 2^\circ$. Dem Reaktor werden stündlich 3,3 NI Propylen, 36,3 NI Luft und 29,7 NI Inertgas, die vorgemischt und auf 330°C vorgeheizt sind, zugeführt.

In der Tabelle, Zeile 1, sind die Ergebnisse aufgeführt.

Vergleichsversuch

Der Versuch wird wie im Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, nur daß gemäß den Angaben in der GB-PS 1 256 595 beide Reaktionsstufen bei derselben Temperatur des Kühlmediums betrieben werden. Bei 330°C steigt der Gesamtumsatz des Propylens noch etwas an, während die Ausbeute an Acrylsäure stark zurückgeht und unerwünschte Neben- und Verbrennungsprodukte ebenfalls ansteigen (Zeile 2).

Führt man die Reaktion statt bei 330 bei 290°C durch, so geht die Acrylsäureausbeute wegen des ungenügenden Propylen-Umsatzes in der 1. Stufe ebenfalls stark zurück.

Tabelle

Badtemperatur $^\circ\text{C}$		Umsatz Mol%	Ausbeuten Mol %					
Stufe 1	Stufe 2		AS	ES	MSA	FA	CO_x	Acr
330	290	90,8	67	1,7	1,1	0,9	17,7	2,4
330	330	93,9	52	7,2	0,7	0,8	32,8	0,4

AS = Acrylsäure
 ES = Essigsäure
 MSA = Maleinsäureanhydrid
 FA = Formaldehyd
 Acr = Acrolein

$\text{CO}_x = \text{CO} + \text{CO}_2$

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch Oxidation von Propylen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen an zwei voneinander verschiedenen Katalysatoren, die in einem Röhrenreaktor hintereinander angeordnet sind, bei Temperaturen zwischen 200 und 400°C, dadurch gekennzeichnet, daß man in dem Röhrenreaktor in zwei getrennten Zonen kühlt, wobei

- a) die Temperatur des Kühlmediums der in Strömungsrichtung des Reaktionsgases ersten Zone, in der die Oxidation des Propylens zu Acrolein stattfindet, um 20 bis 150°C höher liegt, als die Temperatur des Kühlmediums der zweiten Zone, in der das an dem ersten Katalysator gebildete Acrolein an dem anderen Katalysator zu Acrylsäure oxidiert wird,
- b) die Temperatur der Kühlmedien innerhalb der beiden Kühlzonen jeweils nur um bis zu 5°C ansteigt
und
- c) das Reaktionsgas vor Erreichen des zweiten Katalysators in einem mit dem ersten Katalysator gefüllten Zwischenraum etwa auf die Temperatur des zweiten Kühlmediums gekühlt wird.

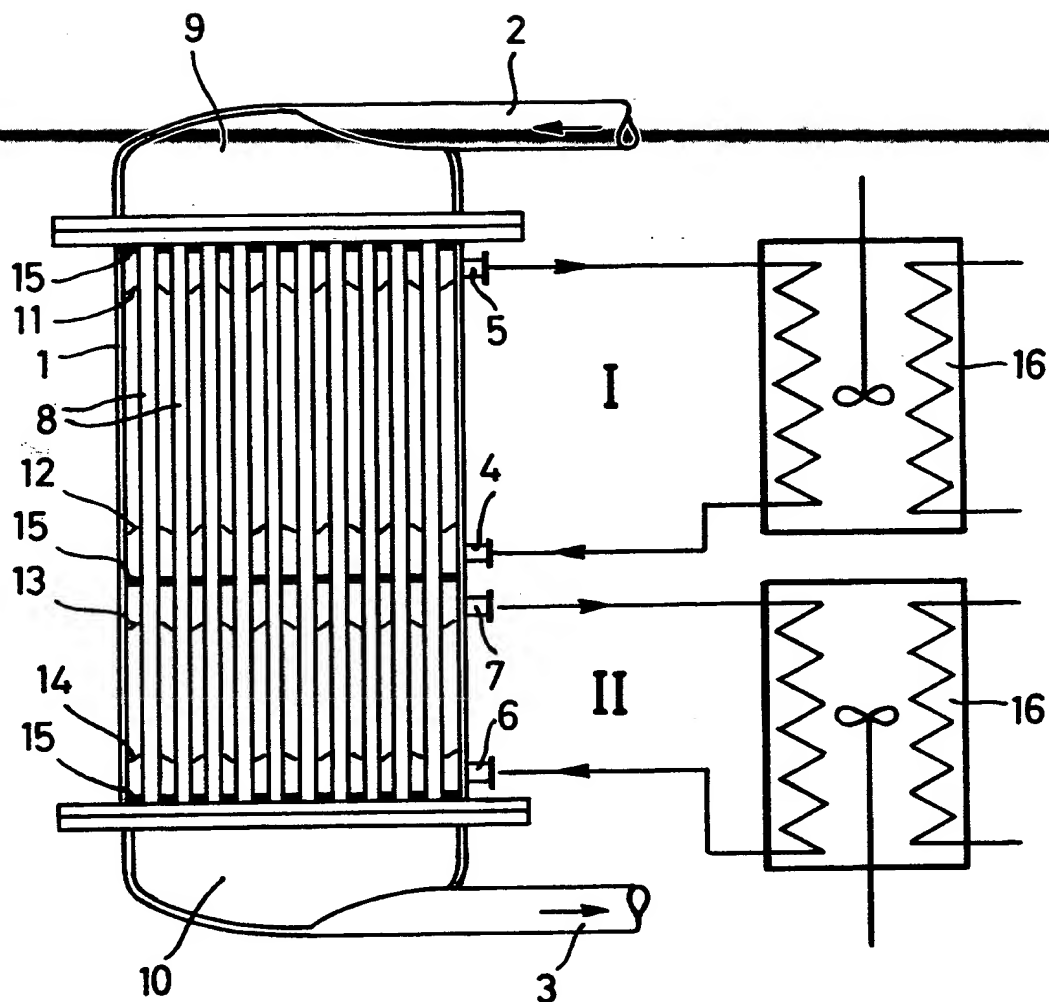
BASF Aktiengesellschaft

wd

Zeichn.

609847/0974

-11-



C07C

57-04

A9:26.05.1975

09:14.10.1976

609842/0974

ORIGINAL INSPECTED